

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-085006
 (43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl. H01M 4/58
 H01M 4/02
 H01M 4/52
 H01M 10/40

(21)Application number : 11-260094

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 14.09.1999

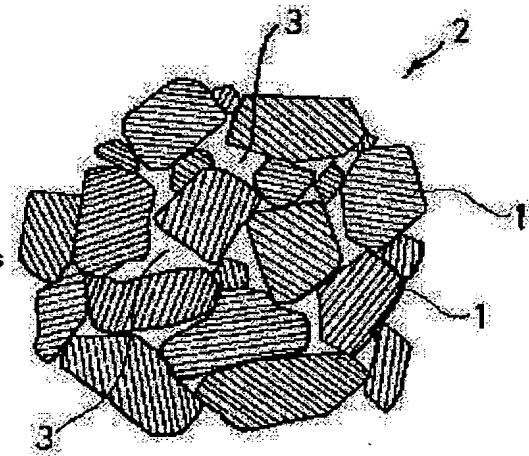
(72)Inventor : NAKANO HIDEYUKI
 SASAKI ITSUKI
 ITO YUICHI
 OKUDA NARUAKI
 UKIYOU YOSHIO

(54) LITHIUM-NICKEL COMPOSITE OXIDE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE COMPOSITE OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having a large discharging capacity and good cycle characteristics and manufacturable at a low cost by making proper the composition and particle structure of lithium nickel composite oxide used as positive electrode active material.

SOLUTION: Secondary particles having a mean particle size of 5–30 μm are formed by coagulating the primary particles 1 having a mean particle size of 1–8 μm expressed by the formula $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$, where A is one or more of alkali metals excluding Li and alkali earth metals, M is one or more of Co, Mn, Cr, Fe, V, and Al, and conditions should be met such that $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 < x-y \leq 1$, $x+y \leq 1$, and $0 \leq z \leq 0.5$, and the obtained lithium-nickel composite oxide in which the percentage of voids in the secondary particles 2 is 30% or less is used as positive electrode active material, and thereby a lithium secondary battery is established.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Empirical formula $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{nickel}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ (A) One or more sorts chosen from an alkaline metal except Li, and alkaline-earth metals; M, It is expressed with more than 1 sort; $0 < x \leq 1; 0 \leq y \leq 0.2; 0 < x - y \leq 1; x + y \leq 1; 0 \leq z \leq 0.5$ chosen from among Co, Mn, Cr, Fe, V, and aluminum, Lithium nickel complex oxide for lithium secondary battery positive active material which primary particles whose mean particle diameter is 1 micrometer – 8 micrometers will condense, and will form secondary particles whose mean particle diameter is 5 micrometers – 30 micrometers and in which voidage of this secondary particle will be 30% or less.

[Claim 2]The lithium nickel complex oxide for lithium secondary battery positive active material according to claim 1 whose voidage of said secondary particle mean particle diameter of said primary particle is larger than 2 micrometers, and is not less than 10% of 20% or less.

[Claim 3]Empirical formula $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{nickel}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ (A) One or more sorts chosen from an alkaline metal except Li, and alkaline-earth metals; M, It is expressed with more than 1 sort; $0 < x \leq 1; 0 \leq y \leq 0.2; 0 < x - y \leq 1; x + y \leq 1; 0 \leq z \leq 0.5$ chosen from among Co, Mn, Cr, Fe, V, and aluminum, A lithium secondary battery which contains lithium nickel complex oxide which primary particles whose mean particle diameter is 1 micrometer – 8 micrometers will condense, and will form secondary particles whose mean particle diameter is 5 micrometers – 30 micrometers, and in which voidage of this secondary particle will be 30% or less as positive active material.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to the positive-active-material material of the lithium secondary battery using the occlusion and the breakoff phenomenon of the lithium ion, and the lithium secondary battery using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since it says that it is high energy density as a power supply used for these apparatus in the field of an information related equipment and communication equipment with the miniaturization of a personal computer, a video camera, a cellular phone, etc., a lithium secondary battery is put in practical use and it has come to spread widely. By one side, also in the field of a car, development of an electromobile is hurried from the environmental problem and the resources problem, and the lithium secondary battery is examined also as a power supply for these electromobiles.

[0003]As for the lithium multiple oxide used as the positive active material of a lithium secondary battery, LiCoO_2 , LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 is well known as that from which 4V class operating potential is obtained. The rechargeable battery which uses LiCoO_2 for positive active material occupies the mainstream now from the reasons of the highest operating potential being obtained with easy composition also in these.

[0004]However, since cobalt which is an element which constitutes LiCoO_2 is an element few very expensive as resource quantity, it is a major factor which pushes up the cost of a lithium secondary battery. In therefore, the case so that a lithium secondary battery may be used as a power supply for electromobiles, for example. From needing big capacity, a lot of positive active material must be used, and it is thought that the lithium secondary battery which used expensive LiCoO_2 for positive active material is very difficult to put in practical use.

[0005] LiNiO_2 is expected instead of this LiCoO_2 . Since cheap nickel is used as a composing element as compared with cobalt, it excels in a cost aspect and is expected as what can constitute a practical mass cell from a point of being equal to LiCoO_2 in theoretical service capacity.

[0006]However, the lithium secondary battery which used LiNiO_2 for positive active material produced big capacity lowering from factors, such as collapse of a LiNiO_2 crystal structure, as it piled up the charging and discharging cycle, and it became bad [what is called a cycle characteristic]. Then, improvement from various directions, such as improvement from use sides, such as improvement from the presentation side that other elements replace some composing elements of LiNiO_2 , improvement from the particulate structure side of adjustment of particle diameter, and a charging and discharging method, is considered now for Hitoshi Kougami of a cycle characteristic.

[0007]Generally the primary particles which have very small particle diameter condense the lithium nickel complex oxide which makes LiNiO_2 basic composition, and it forms secondary

particles.

Lithium nickel complex oxide with such a particulate structure is used as positive active material. As art which tries the characteristic improvement of lithium nickel complex oxide from a particulate structure side, the art shown in JP,7-183047,A, JP,9-129230,A, JP,10-72219,A, etc. exists, for example.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]however, any of the above-mentioned art -- although -- it is the art which regulates the primary particles of lithium nickel complex oxide to a thing as small as 0.1–3 micrometers, and will not be able to become effective to an improvement of the cycle characteristic of a lithium secondary battery.

[0009]Lithium nickel complex oxide changes the particulate structure by repeating big expansion and contraction in connection with charge and discharge. That is, as a result of a big volume change, the primary particles in secondary particles have the condensation solved, and secondary particles carry out minuteness making. The electron conductivity of an active material will fall by the minuteness making of this secondary particle, and the capacity of a lithium secondary battery will decrease because the internal resistance of an anode increases.

[0010]An object of this invention is to solve the problem of the cycle characteristic of the above-mentioned conventional lithium secondary battery, especially the cycle characteristic resulting from positive active material, By rationalizing the presentation and particulate structure of lithium nickel complex oxide used as a positive pole active material, it is making into the technical problem to provide the lithium secondary battery with a good cycle characteristic whose service capacity it is cheap and is large.

[0011]

[Means for Solving the Problem]Lithium nickel complex oxide for lithium secondary battery positive active material of this invention, Empirical formula $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{nickel}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ (A) One or more sorts chosen from an alkaline metal except Li, and alkaline-earth metals; M, It is expressed with more than 1 sort; $0 < x \leq 1; 0 \leq y \leq 0.2; 0 < x-y \leq 1; x+y \leq 1; 0 \leq z \leq 0.5$ chosen from among Co, Mn, Cr, Fe, V, and aluminum, Primary particles whose mean particle diameter is 1 micrometer – 8 micrometers will condense, secondary particles whose mean particle diameter is 5 micrometers – 30 micrometers will be formed, and voidage of this secondary particle will be 30% or less.

[0012]That is, lithium nickel complex oxide of this invention, In basic stratified halite structure lithium–nickel–complex–oxide LiNiO_2 , a crystal structure is first strengthened by the other elements' M, such as Co's, replacing a part of the nickel site, or replacing a part of Li site by the other elements A, such as an alkaline metal.

[0013]And in a particulate structure which primary particles condense and forms secondary particles, lithium nickel complex oxide of this invention replaces primary particles to constitute with the conventional particles, and makes them what has comparatively big particle diameter. By this, minuteness making of secondary particles by repeating charge and discharge was controlled, and a fall of electron conductivity as positive active material is prevented.

[0014]In lithium nickel complex oxide of this invention, it makes it possible to keep high pack density of an active material in an anode by making voidage in secondary particles suitable by keeping density of the secondary particle itself high, and making particle diameter of secondary particles suitable.

[0015]Even if these results are a case where cheap lithium nickel complex oxide is used for positive active material, service capacity can constitute a lithium secondary battery with a good cycle characteristic greatly.

[0016]Next, a lithium secondary battery of this invention is empirical formula $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{nickel}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ (A). One or more sorts chosen from an alkaline metal except Li, and alkaline-earth metals; M, It is expressed with more than 1 sort; $0 < x \leq 1; 0 \leq y \leq 0.2; 0 < x-y \leq 1; x+y \leq 1; 0 \leq z \leq 0.5$ chosen from among Co, Mn, Cr, Fe, V, and aluminum, Primary particles whose mean particle diameter is 1 micrometer – 8 micrometers condense, secondary particles whose mean particle diameter is 5 micrometers – 30 micrometers are formed, and lithium nickel complex oxide in which voidage of

this secondary particle will be 30% or less is included as positive active material.

[0017]That is, it is a lithium secondary battery which contains lithium nickel complex oxide of above-mentioned this invention as positive active material, and by using this lithium nickel complex oxide, as for a lithium secondary battery of this invention, it is cheap and service capacity serves as large a lithium secondary battery with a good cycle characteristic.

[0018]

[Embodiment of the Invention]The embodiment of a lithium secondary battery which used the lithium nickel complex oxide for lithium secondary battery positive active material of this invention and it for below is described.

[0019]<Lithium nickel complex oxide> the lithium nickel complex oxide of this invention, Empirical formula $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{nickel}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ (A) One or more sorts chosen from the alkaline metal except Li, and alkaline-earth metals; M is expressed with more than 1 sort; $0 < x \leq 1$; $0 \leq y \leq 0.2$; $0 < x - y \leq 1$; $x + y \leq 1$; $0 < z \leq 0.5$ chosen from among Co, Mn, Cr, Fe, V, and aluminum. What is expressed with empirical formula $\text{Li}_x\text{nickel}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ which replaced a part of nickel site of what is expressed with LiNiO_2 which is basic composition by M, What is expressed with $\text{Li}_{x-nickel}_{1-z}\text{M}_{z_1}\text{M}_{z_2}\text{O}_2$ ($z_1 + z_2 = z$) which replaced a part of nickel site by two sorts of M, the thing expressed with $\text{Li}_{x-y}\text{A}_y\text{NiO}_2$ which replaced a part of Li site by A, etc. are included.

[0020]The value of x in the empirical formula when not having replaced by A, the abundance, i.e., Li site, of Li in lithium nickel complex oxide, is set to $0 < x \leq 1$. When combining with the negative electrode using negative electrode active material in which lithium exists beforehand, such as metal lithium, x is good also as which value. When combining with the negative electrode using the negative electrode active material which does not contain lithium, such as a carbon material, it is desirable for x to become a value near 1. In the case of $x > 1$, since Li will replace also by nickel site and the capacity as positive active material falls, it is made into $x \leq 1$. When a part of Li site is replaced, it needs to be referred to as $0 < x - y \leq 1$, and rate $x + y$ which occupies, the sum total, i.e., Li site, with that of Li and A, is set to $x + y \leq 1$ for the reason for the above.

[0021]The substitution of Li site by A which is one or more sorts chosen from the alkaline metal except Li and alkaline-earth metals aims at controlling collapse of the crystal structure by secession of Li. In stratified halite structure, the layer which consists of Li(s) exists between the layers which consist of O (oxygen). When Li secedes from Li layer, a crystal structure tends to collapse according to the electrostatic repulsive force of the oxygen layer of the both sides. Then, collapse of the crystal structure is controlled by making the role of the support which connects between oxygen layers play at the same time it weakens the electrostatic repulsive force between oxygen layers by replacing a part of Li site with an alkaline metal bulkier than Li and alkaline-earth metals.

[0022]However, if the substitution rate of Li site by A is too large, in order that Li which contributes to a cell reaction may decrease too much, the value of y in the substitution rate by A, i.e., an empirical formula, is set to $y \leq 0.2$.

[0023]The substitution of nickel site by M mainly attains stabilization of the crystal structure by the depressant action of a phase transition. That is, in LiNiO_2 of stoichiometric composition, although a crystal structure carries out a phase transition from a hexagonal system to a monoclinic system depending on the amount of secession of Li, it is the operation that this phase transition is controlled in adding a little other elements and replacing nickel site. Although the substituted element M is chosen from among Co, Mn, Cr, Fe, V, and aluminum, since it is effective in raising an oxidation-reduction potential also in them, it is desirable to choose Co. It is because multiple oxide $\text{Li}(\text{Co, nickel})\text{O}_2$ obtained is a total dissolved type, it has little generation of the subphase of rock salt type structure and there is also an advantage of minimizing a crystalline fall in it, while suppressing the capacity lowering by element substitution to Co. While the substitution by aluminum suppresses the decomposition reaction of the active material accompanying oxygen discharge and raises thermal stability, The effect of making electron conductivity increasing and raising a rate characteristic and service capacity can also

be used as the lithium nickel complex oxide which has the presentation of $\text{Li}_x\text{nickel}_{1-z}\text{Co}_{z1}\text{aluminum}_{z2}\text{O}_2$ from a certain thing.

[0024]The value of z in the rate, i.e., an empirical formula, of making nickel site replacing by M is set to $z \leq 0.5$. When exceeding 0.5, it is because the 2nd phase, such as not only the thing of stratified halite structure but Spinel structure, generates. The range which is excellent with the characteristics, such as a cycle characteristic and service capacity, is set to $0.1 \leq z \leq 0.3$. When replacing with aluminum, in order to bring about the capacity lowering of an anode, it is desirable to set the substitution rate to $z \leq 0.2$.

[0025]The lithium nickel complex oxide of this invention is stratified halite structure, and it is desirable for the crystallinity to be high. The subphase of the cube halite structure called what is called a halite domain generates stratified halite structure lithium nickel complex oxide by the manufacturing process. According to powder X-ray diffraction analysis, the diffraction peak of a field (104) is obtained by diffraction of both stratified halite structure and cube halite structure to the diffraction peak of a field (003) being peculiar of regular arrangement stratified halite structure. therefore, the ratio of intensity I_{003} of the diffraction line of a field (003), and intensity I_{104} of the diffraction line of a field (104) — if I_{003}/I_{104} is measured, the content ratio of cube halite structure can be presumed. That is, if the value of I_{003}/I_{104} becomes large, the single phase of stratified halite structure will be approached, and if it becomes small, the abundance of cube halite structure will become large. It is desirable to specify the content ratio of the cube halite structure in stratified halite structure, and for intensity ratio I_{003}/I_{104} of this diffraction line to become 2.0 or less [1.3 or more] in the lithium nickel complex oxide of this invention.

[0026]In the lithium nickel complex oxide of this invention, if the particulate structure is expressed typically, it will become like drawing 1. Drawing 1 shows one secondary particle. This secondary particle 2 is formed when the primary particles 1 condense. And the primary particles 1 are not necessarily stuck without a crevice, and the secondary particles 2 have the opening 3. The primary particles 1 are in the state near a single crystal, and the slash of the figure shows the crystal orientation notionally.

[0027]The lithium nickel complex oxide of this invention makes the particle diameter of primary particles comparatively larger than before. When secondary particles collapse in connection with charge and discharge, it dissociates in the grain boundary of primary particles. When primary particles are small, the primary particles which carried out minuteness making of the secondary particles, and existed near the center of secondary particles have a large degree which has electronic conduction with the outside of secondary particles severed. However, when primary particles are large, even if it is the primary particles which can avoid the minuteness making of secondary particles and exist in the central part of secondary particles, the degree which has electronic conduction with the outside of secondary particles severed is small. Therefore, also by repetition of charge and discharge, the electron conductivity of the anode itself can be kept good, it becomes possible to control the increase in the internal resistance of a cell, and the cycle characteristic of a lithium secondary battery can be made good.

[0028]Although it is having become clear in the experiment, in the lithium nickel complex oxide of this invention, that primary particles shall be 1 micrometer – 8 micrometers with the mean particle diameter makes good the cycle characteristic of the lithium secondary battery using the lithium nickel complex oxide as positive active material. The range which becomes better [a cycle characteristic] is a range which exceeds 2 micrometers with mean particle diameter, and the range which becomes the best is a range set to 3 micrometers – 5 micrometers with mean particle diameter.

[0029]With the voidage of secondary particles, the two-dimensional value originally measured from the surface ratio of the primary particles' existence portion and the portion of an opening which are the volume of the opening occupied to the inside of the volume on the appearance of secondary particles is adopted. [in / be / it / under / this / specification / setting / although said comparatively (percentage) / the section of secondary particles] Voidage is delicately connected with the particle diameter of primary particles, and the particle diameter of primary

particles is in the tendency which takes for becoming large and becomes large. In relation to the primary particle diameter of a mentioned range, voidage is made into 30% or less with the lithium nickel complex oxide of this invention. When voidage is too large, it is desirable to make voidage into 30% or less also from becoming the density fall of lithium nickel complex oxide itself, and cell capacity decreasing too much. It is desirable for a cycle characteristic to consider it as 20% or less not less than 10% as a range which becomes better.

[0030]It relates to the particle diameter of the above-mentioned primary particles delicately, and the particle diameter of secondary particles also has the particle diameter of secondary particles in the tendency which becomes large, if the particle diameter of primary particles becomes large. In relation to the primary particle diameter of a mentioned range, secondary particle diameter shall be 5 micrometers – 30 micrometers with the mean particle diameter with the lithium nickel complex oxide of this invention. If secondary particle diameter is too large, the pack density of the active material in an anode will decrease too much, and the capacity of a lithium secondary battery will become small. If secondary particle diameter is too small, when the quantity of the binder which binds positive active material increases and energization resistance of an anode increases, the capacity of a lithium secondary battery will become small. Also in order to consider it as a lithium secondary battery with big capacity, it is desirable to make secondary particle diameter into a mentioned range. that the shape of secondary particles is spherical since it says that a reaction usable area is made into the maximum, or an ellipse — a spherical thing is desirable.

[0031]About primary particle diameter, the value which the mean particle diameter of secondary particles is laser diffractometry, and calculated the value measured by observation by a scanning electron microscope (SEM) is adopted. The value which observed the section of the lithium nickel complex oxide embedded to resin by SEM is used for the voidage of secondary particles.

[0032]Especially the lithium nickel complex oxide of this invention limits the manufacturing method, and should just manufacture it with foil and an already publicly known manufacturing method. The manufacturing method of the lithium nickel complex oxide expressed with empirical formula $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-z} \text{M}_z \text{O}_2$ is hung up over below as an example of a manufacturing method.

[0033]First, the solution in which the nitrate which uses nickel nitrate and M as a positive ion was mixed and dissolved at a rate that nickel and M become 1-z:z by a mole ratio is heated in temperature of 40–80 **. Subsequently, stirring this solution, sodium hydroxide solution is dropped, it adjusts so that pH may be set to 8.5–11.5, and compound hydroxide of nickel and M is made to coprecipitate. The obtained multiple oxide and lithium carbonate are mixed at a rate that (nickel+M) and Li are set to 1:1 by a mole ratio, and this mixture is calcinated for 2 to 15 hours among the atmosphere or an oxygen current and under the temperature of 700–1000 **. By such a method, the lithium nickel complex oxide expressed with empirical formula $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-z} \text{M}_z \text{O}_2$ is compoundable.

[0034]When compounding with a described method, the particle diameter of the primary particles of lithium nickel complex oxide can be changed by the pH adjustment at the time of making compound hydroxide mainly coprecipitate. Primary particle diameter will become large, so that primary particle diameter is so small that a pH value is small and a pH value is large. The temperature of the solution in the case of multiple oxide coprecipitation also influences primary particle diameter, and primary particle diameter will become big, so that the temperature is high. According to the described method, although determined in relation to primary particle diameter, the secondary particle diameter can accept necessity, can be ground or classified using a publicly known means, and can also obtain the thing of desired secondary particle diameter.

[0035]<Lithium secondary battery> The lithium secondary battery of this invention is a lithium secondary battery which contains the lithium nickel complex oxide of above-mentioned this invention as positive active material. One embodiment of the lithium secondary battery of this invention is described below. The lithium secondary battery of this invention is not limited to this embodiment, and what is necessary is just to already constitute it combining a publicly known component except for the lithium nickel complex oxide contained as positive active material. Generally, a lithium secondary battery is constituted considering an anode, a negative electrode,

and nonaqueous electrolyte as the main components. What is necessary is just to follow this general composition also in this lithium secondary battery.

[0036]An anode mixes a conducting material and a binder to the powdery part of the above-mentioned lithium nickel complex oxide used as positive active material, Spreading desiccation of what added the suitable solvent and was used as paste state anode laminated wood is carried out in the collector surface made from metallic foils, such as aluminum, and what was compressed and formed can be used in order to raise electrode density if needed. A conducting material is for securing the electrical conductivity of an anode, and what mixed one sort of carbon substance powdery parts, such as carbon black, acetylene black, and black lead, or two sorts or more can be used for it. The binder can play the role which ties an active material particle and conducting material particles, and thermoplastics, such as fluorine-containing resin, such as polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, and fluorocarbon rubber, polypropylene, and polyethylene, can be used for it. As a solvent which distributes these active materials, a conducting material, and a binder, organic solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, can be used.

[0037]In order to obtain the lithium secondary battery of not only the mode that uses only the lithium nickel complex oxide of above-mentioned this invention as positive active material but the desired characteristic in the lithium secondary battery of this invention, It is also possible to consider it as the mode using already publicly known active material materials, such as a lithium cobalt multiple oxide and a lithium manganese multiple oxide, and the compound active material material made to composite-ize as positive active material.

[0038]Metal lithium, a lithium alloy, etc. can be used for negative electrode active material. When using these metal lithium for a negative electrode, there is possibility of a deposit of the dendrite to a negative electrode surface by the charge and discharge repeated, and we are anxious about the safety of a rechargeable battery. For this reason, it is desirable to use for negative electrode active material the carbon material which can emit [occlusion and] lithium. The powdery part of graphitizing carbon, such as organic compound baking bodies, such as natural graphite, a spherical or fibrous artificial graphite, nongraphitizing carbon, and phenol resin, and corks, can be mentioned to the carbon material which can be used. There is each advantage in the carbon material used as negative electrode active material, and it should just choose it as it according to the characteristic of the lithium secondary battery which it is going to produce.

[0039]Among these things, since true density is highly excellent in conductivity again, natural and artificial black lead has the advantage that capacity can constitute a lithium secondary battery with good power characteristics greatly (an energy density is high). When producing the lithium secondary battery which harnessed this advantage, the high crystalline thing of the black lead to be used is desirable, spacing d_{002} of a field (002) is 3.4A or less, and it is good for the

microcrystal thickness L_c of c shaft orientations to use a not less than 1000A thing. The artificial graphite can heat-treat and manufacture graphitizing carbon at a not less than 2800 ** elevated temperature, for example. The microsphere (meso carbon micro beads: MCMB) etc. of the optical anisotropy acquired in the process in which corks and pitches are heated at around 400 ** can be mentioned to the graphitizing carbon used as the raw material in this case.

[0040]Graphitizing carbon is what used as the raw material the tar pitch generally obtained from petroleum or coal, and corks, MCMB, mesophase pitch system carbon fiber, pyrolysis vapor-phase-epitaxy carbon fiber, etc. are mentioned. Organic compound baking bodies, such as phenol resin, can also be used. Since graphitizing carbon is a cheap carbon material, it can serve as negative electrode active material which can constitute the lithium secondary battery excellent in the cost aspect. Also in these, if corks are low cost, and have the advantage that capacity is also comparatively large and this point is taken into consideration, it is desirable to use corks. When using corks, spacing d_{002} of a field (002) is not less than 3.4A, and it is good for the

microcrystal thickness L_c of c shaft orientations to use a thing of 30A or less.

[0041]Nongraphitizing carbon is a carbon material which is called what is called hard carbon and represented by glassy carbon and which has a near structure amorphously. It is the material produced by generally carbonizing thermosetting resin, and is the material in which black lead

structure does not progress even if it makes heat treatment temperature high. If there is an advantage that safety is high and low cost comparatively in nongraphitizing carbon and this point is taken into consideration, it is desirable to use nongraphitizing carbon as negative electrode active material. Specifically, a phenol resin baking body, polyacrylonitrile system carbon fiber, a pseudo-isotropic carbon, a furfuryl-alcohol-resin baking body, etc. can be used, for example. More desirably, spacing d_{002} of a field (002) is not less than 3.6A, and it is good for the microcrystal thickness L_c of c shaft orientations to use a thing of 100A or less.

[0042]One sort of things can also be independently used for the above, black lead, graphitizing carbon, nongraphitizing carbon, etc., and they can mix two or more sorts and they can also be used for them. It is the purpose of restricting occlusion and the lithium volume emitted to the lithium nickel complex oxide which is positive active material, and making a cycle characteristic better as a mode which mixes two or more sorts, for example securing the safety at the time of overcharge. The case where the mixture of black lead and the carbon material which graphitization of nongraphitizing carbon, graphitizing carbon, etc. is not following is carried out can be illustrated. What is necessary is for the balance of a cycle characteristic and service capacity just to determine both mixture ratio, when using for negative electrode active material the mixture of black lead and the carbonaceous material which graphitization is not following.

[0043]When using a carbon material for negative electrode active material, a negative electrode, A binder is mixed to the powdery part of this carbon material, and a suitable solvent is added if needed, and what was used as paste state negative-electrode laminated wood is applied to the collector surface made from metallic foils, such as copper, like an anode, and it dries, and forms by raising the density of negative-electrode laminated wood with a press etc. if needed after that. As a binder, organic solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, can be used for fluorine-containing resin, such as polyvinylidene fluoride, etc. as a solvent like an anode.

[0044]The separator fastened between an anode and a negative electrode can separate an anode and a negative electrode, and can hold an electrolysis solution, and thin fine porous membrane, such as polyethylene and polypropylene, can be used for it. Nonaqueous electrolyte dissolved lithium salt which is an electrolyte in the organic solvent, and as an organic solvent, An aprotic organic solvent, for example, ethylene carbonate, propylene carbonate, One sort or these two sorts or more of mixed liquor, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, gamma-butyrolactone, acetonitrile, 1,2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, dioxolane, and a methylene chloride, can be used. As an electrolyte in which it is made to dissolve, lithium salt, such as LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiPF₆, and LiN(CF₃SO₂)₂, can be used.

[0045]The shape can be made into various things, such as cylindrical, a lamination type, a coin type, and a card shape, although it is a lithium secondary battery which is the above thing and is constituted. Even if it is a case where which shape is taken, make a separator fasten to an anode and a negative electrode, and it is considered as an electrode body. And the between to the positive pole terminal and negative pole terminal which pass outside from a positive pole collector and a negative pole collector can be connected using the lead for current collection, etc., this electrode body can be sealed to a cell case with nonaqueous electrolyte, and a lithium cell can be completed.

[0046]

[Example]Based on the above-mentioned embodiment, lithium nickel complex oxide with various primary particle diameter, secondary particle diameter, and voidage was compounded. After measuring the particulate structure of each lithium nickel complex oxide, each lithium secondary battery using these as positive active material was produced, the charge-and-discharge cycle test was done to each rechargeable battery, and the cycle characteristic of each rechargeable battery was evaluated. Hereafter, these are explained.

[0047]<Example 1> The mixed water solution which mixed nickel(NO₃)₂ solution of 1M and Co(NO₃)₂ solution of 1M so that it might be set to nickel:Co=85:15 by a mole ratio was prepared. This mixed water solution was heated at 40 **, and that temperature was held. The NaOH aqueous solution of 1M was dropped at this heated mixed water solution, and the nickel cobalt

compound hydroxide in which a presentation serves as nickel_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂ was made to coprecipitate in it until it was set to pH=8.5. After rinsing the compound hydroxide which coprecipitated and shone and drying, weighing of this compound hydroxide and the Li(CO₃)₂ was carried out so that it might be set to :(nickel+Co) Li=1:1 by a mole ratio, and ethanol wet blending was carried out with the ball mill made from silicon nitride. Subsequently, this mixture was heat-treated among an oxygen current and under the temperature of 900 ** for 10 hours, and the lithium nickel complex oxide expressed with empirical formula LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂ was compounded. This lithium nickel complex oxide was used as the lithium nickel complex oxide of Example 1.

[0048]<Example 2 – example 5> Although it is the lithium nickel complex oxide compounded through the same process as the case of the above-mentioned Example 1, It is the lithium nickel complex oxide of the same presentation as the thing of Example 1 which compounded the pH adjustment at the time of making it coprecipitate from the nickel cobalt compound hydroxide obtained as 9.0, 10.0, 11.0, and 11.5, respectively. Each lithium nickel complex oxide was used as the lithium nickel complex oxide of Example 2 – Example 5.

[0049]<Examples 6–10> Although it is the lithium nickel complex oxide compounded through the same process as the case of the above-mentioned Example 1, It is the lithium nickel complex oxide of the same presentation as the thing of Example 1 which compounded the pH adjustment at the time of making the temperature of the solution at the time of making it coprecipitate hold and coprecipitate at 80 ** from the nickel cobalt compound hydroxide obtained as 8.5, 9.0, 10.0, 11.0, and 11.5, respectively. Each lithium nickel complex oxide was used as the lithium nickel complex oxide of Example 6 – Example 10.

[0050]<The comparative example 1 – comparative example 4> Although it is the lithium nickel complex oxide compounded through the same process as the case of the above-mentioned Example 1, The lithium nickel complex oxide of the same presentation as the thing of Example 1 was obtained by compounding the pH adjustment at the time of making the temperature of the solution at the time of making it coprecipitate hold and coprecipitate at 40 ** from the nickel cobalt compound hydroxide obtained as 8.0 and 12.0, respectively. Each lithium nickel complex oxide was used as the lithium nickel complex oxide of the comparative example 1 and the comparative example 2. The lithium nickel complex oxide of the same presentation as the thing of Example 1 was obtained by compounding the pH adjustment at the time of making the temperature of the solution at the time of making it coprecipitate hold and coprecipitate at 80 ** from the nickel cobalt compound hydroxide obtained as 8.0 and 12.0, respectively. Each lithium nickel complex oxide was used as the lithium nickel complex oxide of the comparative example 3 and the comparative example 4.

[0051]<Measurement of a particulate structure etc.> Intensity ratio I₀₀₃/I₁₀₄ of the diffraction line by the mean particle diameter of primary particles of the lithium nickel complex oxide of the above-mentioned Example 1 – Example 10 and the comparative example 1 – the comparative example 4, the mean particle diameter of secondary particles, the voidage of secondary particles, and an X diffraction was measured. Measurement was performed by the method explained by the paragraph of the above-mentioned embodiment. A measurement result is shown in the following table 1.

[0052]<Production of a lithium secondary battery> The lithium secondary battery which used each lithium nickel complex oxide of the above-mentioned example and the comparative example for positive active material was produced.

[0053]An anode uses each lithium nickel complex oxide as positive active material, First, to this, as a conducting material, as acetylene black and a binder, polyvinylidene fluoride is mixed so that it may be set to 85:5:10 by a weight ratio, Add optimum dose of N-methyl-2-pyrrolidone, and obtain paste state anode laminated wood, and apply this anode laminated wood to both sides of the 20-micrometer-thick positive pole collector made from aluminum foil, and it dries, After making it metsuke amount serve as 16 mg/cm² by both sides, the roll press was carried out so that anode laminated wood density might serve as 2.5 g/cm³, and the sheet shaped thing was

produced.

[0054]A negative electrode uses a graphitization mesophase microsphere (MCMB25-28: made by Osaka Gas) as negative electrode active material. First, to this, as a binder, polyvinylidene fluoride is mixed so that it may be set to 95:5 by a weight ratio. Add optimum dose of N-methyl-2-pyrrolidone, and obtain paste state negative-electrode laminated wood, and apply this negative-electrode laminated wood to both sides of the 15-micrometer-thick negative pole collector made from copper foil, and it dries. After making it metsuke amount serve as 10 mg/cm² by both sides, the roll press was carried out so that negative-electrode laminated wood density might serve as 1.3 g/cm³, and the sheet shaped thing was produced.

[0055]The positive electrode sheet and the negative electrode sheet were cut out in the predetermined size, respectively, it wound via the separator made from polyethylene, the electrode body was produced, subsequently to an 18650 type cell case, this electrode body was inserted with nonaqueous electrolyte, and the cell was completed. What dissolved LiPF₆ in the mixed solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate by the volume ratio 1:1 by the concentration of 1M was used for nonaqueous electrolyte.

[0056]The lithium secondary battery which used the lithium nickel complex oxide of Example 1 as positive active material was used as the lithium secondary battery of Example 1, and was used as the lithium secondary battery of Examples 2-10 and the comparative examples 1-4 like the following, respectively.

[0057]<**** cycle test> To each lithium secondary battery of the above-mentioned example and a comparative example, the charge-and-discharge cycle test was done and the cycle characteristic was investigated. Under the environmental temperature of 60 ** in which the conditions of a charge-and-discharge cycle test are regarded as the maximum of the actual use temperature requirement of a lithium secondary battery, It shall charge by the constant current of 1 mA/cm² to the charge final voltage 4.1V, the pause for 10 minutes shall be inserted, and it shall discharge by the constant current of 1 mA/cm² to the discharge final voltage 3.0V, and shall make to make it stop for 10 minutes after that into one cycle, and this shall be repeated up to 500 cycles.

[0058]It asked for the percentage of the service capacity of the 500 cycle eye to the service capacity of 1 cycle eye, and this was made into the capacity maintenance rate. The capacity maintenance rate of each lithium secondary battery of an example and a comparative example is shown in the following table 1.

[0059]

[Table 1]

水酸化物共沈条件 (°C)	p H	1 次粒子 平均粒径 (μ m)	2 次粒子 平均粒径 (μ m)	2 次粒子 空隙率 (%)	$X_{\text{極}}^{\text{強度比}}$ $I_{100:1} / I_{1:1}$	リチウムニッケル複合酸化物粒子構造等 リチウムニッケル複合酸化物粒子構造等 容量維持率 (%)													
						実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
4 0	8 . 5	1 . 1	5 . 3	5 . 6	1 . 5	7 6													
4 0	9 . 0	1 . 3	7 . 1	9 . 8	1 . 6	8 2													
4 0	1 0 . 0	2 . 3	1 6 . 4	1 3 . 6	1 . 5	8 3													
4 0	1 1 . 0	4 . 7	2 3 . 1	1 5 . 6	1 . 6	8 5													
4 0	1 1 . 5	7 . 6	2 9 . 6	2 3 . 6	1 . 6	8 2													
8 0	8 . 5	1 . 1	6 . 2	5 . 8	1 . 6	7 5													
8 0	8 . 0	2 . 4	1 5 . 8	1 1 . 2	1 . 7	8 4													
8 0	1 0 . 0	3 . 1	1 9 . 8	1 1 . 8	1 . 5	8 6													
8 0	1 1 . 0	7 . 2	2 1 . 6	1 3 . 6	1 . 6	8 3													
8 0	1 1 . 5	7 . 9	2 6 . 5	2 1 . 5	1 . 6	8 0													
8 0	8 . 0	0 . 7	4 . 6	4 . 3	1 . 5	4 1													
8 0	1 2 . 0	8 . 3	3 1 . 8	3 0 . 6	1 . 6	5 0													
8 0	8 . 0	0 . 9	4 . 9	5 . 3	1 . 6	5 2													
8 0	1 2 . 0	1 0 . 6	3 3 . 4	3 5 . 1	1 . 6	6 3													

[0060]<evaluation> --- clear from the above-mentioned table 1 --- as --- the lithium nickel complex oxide of Example 1 – Example 10 --- both the mean particle diameter of primary particles the mean particle diameter of secondary particles and the voidage of an aggregated particle --- although --- it is the thing of the suitable range explained by the paragraph of the above-mentioned embodiment.

As compared with the lithium secondary battery of the comparative examples 1–4, all show a high value in a capacity maintenance rate, and the lithium secondary battery of Example 1 – Example 10 can check having a good cycle characteristic.

[0061]The thing of Example 3, Example 4, and Examples 7-9 has a higher capacity maintenance rate also in the lithium secondary battery of Examples 1-10, The mean particle diameter of primary particles is larger than 2 micrometers, and it can check that the voidage of secondary particles is lithium nickel complex oxide which can constitute a lithium secondary battery with a good cycle characteristic by the case where it becomes 20% or less not less than 10%.

[0062]

[Effect of the Invention]The lithium nickel complex oxide of this invention is lithium nickel complex oxide of the above-mentioned mode which rationalized the presentation and particulate structure.

The lithium secondary battery using such mode lithium nickel complex oxide as positive active material turns into a lithium secondary battery with a good cycle characteristic whose service capacity it is cheap and is large.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The particulate structure of the lithium nickel complex oxide of this invention is shown typically.

[Description of Notations]

1:1st particles 2:2nd particles 3: Opening

[Translation done.]

*** NOTICES ***

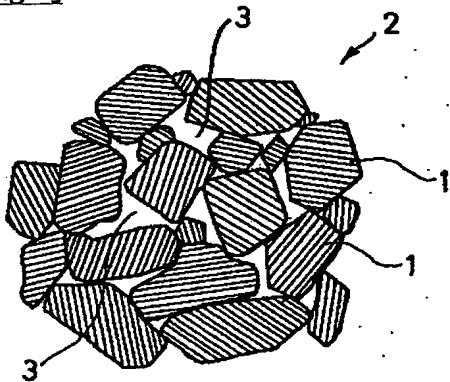
JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-85006

(P2001-85006A)

(43)公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/58
4/02
4/52
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
4/52
10/40

テマコード(参考)

5 H 0 0 3
C 5 H 0 1 4
5 H 0 2 9
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全9頁)

(21)出願番号

特願平11-260094

(22)出願日

平成11年9月14日 (1999.9.14)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 佐々木 嶽

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

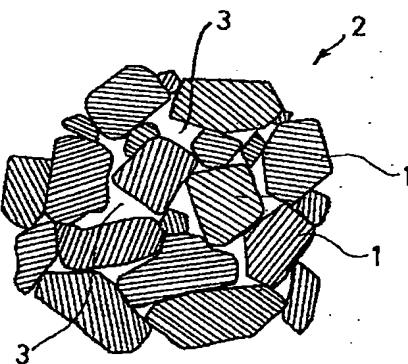
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物の組成および粒子構造を適正化することにより、安価であって、放電容量が大きくかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 組成式 $L_i^{1-x} A_{x-y} M_x O_2$ (A は、 L を除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; M は、 C_o 、 Mn 、 C_r 、 F_e 、 V 、 A のうちから選ばれる1種以上; $0 < x \leq 1$; $0 \leq y \leq 0.2$; $0 < x - y \leq 1$; $x + y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0.5$) で表され、平均粒径が $1 \mu m \sim 8 \mu m$ の1次粒子1が凝集して平均粒径が $5 \mu m \sim 30 \mu m$ の2次粒子2を形成し、2次粒子2の空隙率が30%以下となるリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として用いてリチウム二次電池を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式 $\text{Li}_{x-y} \text{A}_y \text{Ni}_{z-2} \text{M}_z \text{O}_2$ (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上；Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上； $0 < x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 0.2$ ； $0 < x - y \leq 1$ ； $x + y \leq 1$ ； $0 \leq z \leq 0.5$)で表され、平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して平均粒径が $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となるリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物。

【請求項2】前記1次粒子の平均粒径は $2 \mu\text{m}$ より大きく、前記2次粒子の空隙率は10%以上20%以下である請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物。

【請求項3】組成式 $\text{Li}_{x-y} \text{A}_y \text{Ni}_{z-2} \text{M}_z \text{O}_2$ (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上；Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上； $0 < x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 0.2$ ； $0 < x - y \leq 1$ ； $x + y \leq 1$ ； $0 \leq z \leq 0.5$)で表され、平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して平均粒径が $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となるリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンの吸収・離脱現象を利用したリチウム二次電池の正極活物質材料およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】リチウム二次電池の正極活物質となるリチウム複合酸化物は、4V級の作動電圧が得られるものとして、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 がよく知られている。これらの中でも、合成の容易である、最も高い作動電圧が得られる等の理由から、現在では、 LiCoO_2 を正極活物質に用いる二次電池が主流を占めている。

【0004】ところが、 LiCoO_2 を構成する元素であるコバルトは、資源量として少なく極めて高価な元素であることから、リチウム二次電池のコストを押し上げる大きな要因となっている。したがって、例えばリチウム二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場

合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な LiCoO_2 を正極活物質に用いたリチウム二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】この LiCoO_2 に代わって期待されるのが LiNiO_2 である。コバルトと比較して安価なニッケルを構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量において LiCoO_2 に匹敵するという点から、実用的な大容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】しかし、 LiNiO_2 を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、 LiNiO_2 結晶構造の崩壊等の要因から、充放電サイクルを重ねるにつれて大きな容量低下を生じ、いわゆるサイクル特性の悪いものとなっていた。そこで、現在、サイクル特性の向上等のため、 LiNiO_2 の構成元素の一部を他元素で置換するといった組成面からの改良、粒子径の調整といった粒子構造面からの改良、充放電方法等の使用面からの改良等、種々の方面からの改良が検討されている。

【0007】 LiNiO_2 を基本組成とするリチウムニッケル複合酸化物は、一般に、微少粒径を有する1次粒子が凝集して2次粒子を形成しており、このような粒子構造を持つリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いている。粒子構造面からリチウムニッケル複合酸化物の特性改善を試みる技術として、例えば、特開平7-183047号公報、特開平9-129230号公報、特開平10-72219号公報等に示す技術が存在する。

【0008】

【0008】【発明が解決しようとする課題】ところが、上記技術のいずれもが、リチウムニッケル複合酸化物の1次粒子を $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ という小さなものに規制する技術であり、リチウム二次電池のサイクル特性の改善に対しては、有効なものとなり得ていない。

【0009】リチウムニッケル複合酸化物は、充放電に伴い大きな膨張・収縮を繰り返すことでその粒子構造を変化させる。つまり、大きな体積変化の結果、2次粒子内の1次粒子がその凝集を解かれ、2次粒子が微細化する。この2次粒子の微細化により活物質の電子伝導性が低下し、正極の内部抵抗が増加することでリチウム二次電池の容量が減少してしまう。

【0010】本発明は、上記従来のリチウム二次電池のサイクル特性、特に正極活物質に起因するサイクル特性の問題を解決することを目的とし、正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物の組成および粒子構造を適正化することにより、安価であって、放電容量が大きくかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供することを課題としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電

池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{Li}_{x-y} \text{A}_{y-z} \text{Ni}_z \text{O}_2$ (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上；Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上； $0 < x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 0.2$ ； $0 < x - y \leq 1$ ； $x + y \leq 1$ ； $0 \leq z \leq 0.5$) で表され、平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して平均粒径が $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となることを特徴とする。

【0012】つまり、本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、基本となる層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物 $\text{Li}_{1-x} \text{Ni}_x \text{O}_2$ において、そのNiサイトの一部をCo等の他元素Mで置換し、または、Liサイトの一部をアルカリ金属等の他元素Aで置換することにより、まず結晶構造の強化を図っている。

【0013】そして、本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子が凝集して2次粒子を形成する粒子構造において、構成する1次粒子を、従来の微粒子に代え、比較的粒径の大きなものとしている。このことにより、充放電を繰り返すことによる2次粒子の微細化を抑制し、正極活物質としての電子伝導性の低下を防いでいる。

【0014】また、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、2次粒子における空隙率を適切なものとすることにより、2次粒子自体の密度を高く保ち、また、2次粒子の粒子径を適切なものとすることにより、正極における活物質の充填密度を高く保つことを可能としている。

【0015】これらの結果、安価なりチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた場合であっても、放電容量が大きく、かつ、サイクル特性の良好なりチウム二次電池を構成することができる。

【0016】次に、本発明のリチウム二次電池は、組成式 $\text{Li}_{x-y} \text{A}_{y-z} \text{Ni}_z \text{O}_2$ (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上；Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上； $0 < x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 0.2$ ； $0 < x - y \leq 1$ ； $x + y \leq 1$ ； $0 \leq z \leq 0.5$) で表され、平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して平均粒径が $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の2次粒子を形成し、該2次粒子の空隙率が30%以下となるリチウムニッケル複合酸化物を、正極活物質として含むことを特徴とする。

【0017】つまり、上記本発明のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含むリチウム二次電池であり、このリチウムニッケル複合酸化物を用いることで、本発明のリチウム二次電池は、安価で、放電容量が大きく、かつ、サイクル特性の良好なりチウム二次電池となる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明のリチウム二次電池

正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物およびそれを用いたリチウム二次電池の実施形態について説明する。

【0019】〈リチウムニッケル複合酸化物〉本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $\text{Li}_{x-y} \text{A}_{y-z} \text{Ni}_z \text{O}_2$ (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上；Mは、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種以上； $0 < x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 0.2$ ； $0 < x - y \leq 1$ ； $x + y \leq 1$ ； $0 \leq z \leq 0.5$) で表される。基本組成である $\text{Li}_{1-x} \text{Ni}_x \text{O}_2$ で表されるものの Ni サイトの一部を M で置換した組成式 $\text{Li}_{1-x} \text{N}_{i_1} \text{M}_{i_2} \text{O}_2$ で表されるもの、Ni サイトの一部を 2 種の M で置換した $\text{Li}_{1-x} \text{N}_{i_1} \text{M}_{i_2} \text{M}_{i_3} \text{O}_2$ ($i_1 + i_2 + i_3 = 2$) で表されるもの、Li サイトの一部を A で置換した $\text{Li}_{1-x} \text{A}_{y-z} \text{Ni}_z \text{O}_2$ で表されるもの等を含む。

【0020】リチウムニッケル複合酸化物中の Li の存在割合、つまり Li サイトを A で置換していない場合における組成式中の x の値は、 $0 < x \leq 1$ とする。金属リチウム等の予めリチウムが存在する負極活物質を用いた負極と組み合わせる場合は、x はいずれの値としても良い。炭素材料等のリチウムを含有していない負極活物質を用いる負極と組み合わせる場合は、x が 1 に近い値となることが望ましい。なお、 $x > 1$ の場合は、Ni サイトにも Li が置換することとなり、正極活物質としての容量が低下するため、 $x \leq 1$ とする。Li サイトの一部を置換した場合 $0 < x - y \leq 1$ とする必要があり、Li と A のとの合計、つまり Li サイトを占める割合 $x + y$ は、上記理由により $x + y \leq 1$ とする。

【0021】Li を除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上である A による Li サイトの置換は、Li の離脱による結晶構造の崩壊を抑制することを目的とする。層状岩塩構造においては、Li からなる層は、O (酸素) からなる層の間に存在する。Li 層から Li の離脱した場合、その両側の酸素層の静電斥力により結晶構造が崩壊しようとする。そこで、Li より嵩高いアルカリ金属、アルカリ土類金属で Li サイトの一部を置換することにより、酸素層間の静電斥力を弱めると同時に酸素層間を繋ぐ支柱の役割を果たさせることで、結晶構造の崩壊を抑制するものとなっている。

【0022】ただし、A による Li サイトの置換割合が大きすぎると、電池反応に寄与する Li が減少し過ぎるために、A による置換割合、つまり組成式中の y の値は、 $y \leq 0.2$ とする。

【0023】M による Ni サイトの置換は、主に、相転移の抑制作用による結晶構造の安定化を図ったものである。つまり、化学量論組成の $\text{Li}_{1-x} \text{Ni}_x \text{O}_2$ では、Li の離脱量に依存して結晶構造が六方晶系から单斜晶系へ相転移するが、他元素を少量添加して Ni サイトを置換することで、この相転移が抑制されるという作用である。置換元素 M は、Co、Mn、Cr、Fe、V、Al のう

ちから選ばれるものであるが、それの中でも、酸化還元電位を上げる効果があることから、Coを選択するのが望ましい。また、Coには、元素置換による容量低下を抑えるとともに、得られる複合酸化物Li_{1-x}Co_xNi_{1-x}O₂は全固溶型であり、岩塩型構造の副相の生成が少なく、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点もあるからである。また、Alによる置換は、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるとともに、電子伝導性を増加させ、レート特性および放電容量を向上させるという効果もあることから、Li_{1-x}Co_xAl_xO₂の組成を有するリチウムニッケル複合酸化物とすることはできる。

【0024】NiサイトをMで置換させる割合、つまり組成式中のzの値は、 $z \leq 0.5$ とする。0.5を超える場合は、層状岩塩構造のものだけでなく、スピネル構造等の第2の相が生成するからである。サイクル特性、放電容量等の特性により優れる範囲は、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ となる。また、Alで置換する場合は、正極の容量低下をもたらすため、その置換割合を $z \leq 0.2$ とするのが望ましい。

【0025】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、層状岩塩構造であり、その結晶性が高いことが望ましい。層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物は、その製造過程で、いわゆる岩塩ドメインと呼ばれる立方岩塩構造の副相が生成する。粉末X線回折分析によれば、

(003) 面の回折ピークは規則配列層状岩塩構造の固有のものであるのに対して、(104)面の回折ピークは、層状岩塩構造と立方岩塩構造の両者の回折によって得られる。したがって、(003)面の回折線の強度I₀₀₃と(104)面の回折線の強度I₁₀₄との比I₀₀₃/I₁₀₄を測定すれば、立方岩塩構造の含有割合を推定することができる。つまり、I₀₀₃/I₁₀₄の値が大きくなれば層状岩塩構造の単一相に近づき、小さくなれば立方岩塩構造の存在割合が大きくなる。本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、層状岩塩構造中の立方岩塩構造の含有割合を規定し、この回折線の強度比I₀₀₃/I₁₀₄が1.3以上2.0以下となるものとすることが望ましい。

【0026】本発明のリチウムニッケル複合酸化物において、その粒子構造を模式的に表せば、図1のようになる。図1は、1つの2次粒子を示している。この2次粒子2は、1次粒子1が凝集することによって形成されている。そして、1次粒子1は隙間なく密着しているわけではなく、2次粒子2は、空隙3を有している。なお、1次粒子1は、単結晶に近い状態となっており、図の斜線は、その結晶方位を概念的に示している。

【0027】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子の粒子径をこれまでより比較的大きいものとしている。充放電に伴い、2次粒子が崩壊する場合、1次粒子の粒界で分離する。1次粒子が小さい場合、2次粒

子は微細化し、2次粒子の中心付近に存在した1次粒子は、2次粒子外との電子伝導を絶たれる度合いが大きい。しかし、1次粒子が大きい場合は、2次粒子の微細化を避けることができ、2次粒子の中心部に存在する1次粒子であっても、2次粒子外との電子伝導を絶たれる度合いが小さい。したがって、充放電の繰り返しによっても正極自体の電子伝導性を良好に保つことができ、電池の内部抵抗の増加を抑制することが可能となり、リチウム二次電池のサイクル特性を良好なものとすることができます。

【0028】実験で明らかとなったことであるが、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、1次粒子をその平均粒径で $1\text{ }\mu\text{m} \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ とすることが、そのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池のサイクル特性を良好なものとする。なお、よりサイクル特性の良好となる範囲は、平均粒径で $2\text{ }\mu\text{m}$ を超える範囲であり、最も良好となる範囲は、平均粒径で $3\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ となる範囲である。

【0029】2次粒子の空隙率とは、本来、2次粒子の見かけ上の体積のうちに占める空隙の体積の割合(百分率)をいうが、本明細書中においては、2次粒子の断面における1次粒子の存在部分と空隙の部分との面積比から測定した2次元値を採用している。空隙率は1次粒子の粒子径と微妙に関連し、1次粒子の粒子径が大きくなるに連れて大きくなる傾向にある。上記範囲の1次粒子径に関連して、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、空隙率を30%以下とする。また、空隙率が大きすぎると、リチウムニッケル複合酸化物自体の密度低下となり、電池容量が減少しすぎることからも、空隙率を30%以下とすることが望ましい。なお、サイクル特性がより良好となる範囲として、10%以上20%以下とすることが望ましい。

【0030】2次粒子の粒子径も、上記1次粒子の粒子径に微妙に関連し、1次粒子の粒子径が大きくなれば2次粒子の粒子径も大きくなる傾向にある。上記範囲の1次粒子径に関連して、本発明のリチウムニッケル複合酸化物では、2次粒子径をその平均粒径で $5\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ とする。2次粒子径が大きすぎると、正極における活物質の充填密度が減少しすぎ、リチウム二次電池の容量が小さくなる。また、2次粒子径が小さすぎると、正極活物質を結着する結着剤の量が増加し、正極の通電抵抗が増加することによってリチウム二次電池の容量が小さくなる。容量の大きなりチウム二次電池とするためにも、2次粒子径を上記範囲とすることが望ましい。また、反応有効面積を最大にするという理由から、2次粒子の形状は、球状もしくは橢円球状であることが望ましい。

【0031】なお、1次粒子径については、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察により測定した値を、2次粒子の平均粒径はレーザー回折法によって求めた値を採用

している。また、2次粒子の空隙率は、樹脂に埋め込んだリチウムニッケル複合酸化物の断面をSEMにより観察した値を採用している。

【0032】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではなく、既に公知の製造方法によって製造すれば良い。以下に、製造方法の一例として、組成式 $L_i \cdot N_{i+z} \cdot M_z O_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物の製造方法を掲げる。

【0033】まず、硝酸ニッケルとMを陽イオンとする硝酸塩とを N_i とMとがモル比で $1-z : z$ となる割合で混合して溶解させた水溶液を、40～80℃の温度に加熱する。次いでこの水溶液を攪拌しつつ、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pHが8.5～11.5となるように調整して、ニッケルとMとの複合水酸化物を共沈させる。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを、 $(N_i + M)$ と L_i とがモル比で1:1となるような割合で混合し、この混合物を、大気中あるいは酸素気流中、700～1000℃の温度下、2～15時間焼成する。このような方法によって、組成式 $L_i \cdot N_{i+z} \cdot M_z O_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を合成することができる。

【0034】上記方法によって合成する場合、リチウムニッケル複合酸化物の1次粒子の粒子径は、主に複合水酸化物を共沈させる際のpH調整によって変更することができる。pH値が小さい程1次粒子径は小さく、pH値が大きいほど1次粒子径は大きいものとなる。また、複合酸化物共沈の際の水溶液の温度も1次粒子径に影響し、その温度が高いほど1次粒子径は大きなものとなる。上記方法によれば、2次粒子径は、1次粒子径に関連して決定されるが、必要に応じ公知の手段を用いて粉碎あるいは分級し、所望の2次粒子径のものを得ることもできる。

【0035】〈リチウム二次電池〉本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含むリチウム二次電池である。以下に本発明のリチウム二次電池の一実施形態について説明する。なお、本発明のリチウム二次電池は、この実施形態に限定されるものではなく、正極活物質として含まれるリチウムニッケル複合酸化物を除き、既に公知の構成要素を組み合わせて構成するものであれば良い。一般に、リチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを主要構成要素として構成される。本リチウム二次電池においてもこの一般的な構成に従えば良い。

【0036】正極は、正極活物質となる上記リチウムニッケル複合酸化物の粉状体に導電材および接着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを用いることができる。導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック

ク、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。接着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、接着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

10 【0037】なお、本発明のリチウム二次電池では、正極活物質として上記本発明のリチウムニッケル複合酸化物のみを用いる様だけでなく、所望の特性のリチウム二次電池を得るために、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物等の既に公知の活物質材料と複合化させた複合活物質材料を正極活物質として用いる様としても可能である。

【0038】負極活物質には、金属リチウム、リチウム合金等を用いることができる。これら金属リチウム等を負極に用いる場合、繰り返される充放電により負極表面へのデンドライトの析出の可能性があり、二次電池の安全性が懸念される。このため、負極活物質には、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を用いるのが望ましい。用いることができる炭素材料には、天然黒鉛、球状あるいは纖維状の人造黒鉛、難黒鉛化炭素、および、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の易黒鉛化炭素の粉状体を挙げることができる。負極活物質となる炭素材料にはそれぞれの利点があり、作製しようとするリチウム二次電池の特性に応じて選択すればよい。

30 【0039】これらのもののうち、天然および人造の黒鉛は、真密度が高くまた導電性に優れるため、容量が大きく（エネルギー密度の高い）、パワー特性の良好なりチウム二次電池を構成できるという利点がある。この利点を活かしたリチウム二次電池を作製する場合、用いる黒鉛は、結晶性の高いことが望ましく、（002）面の面間隔 d_{002} が3.4Å以下であり、c軸方向の結晶子厚み L_c が1000Å以上のものを用いるのがよい。なお、人造黒鉛は、例えば、易黒鉛化炭素を2800℃以上の高温で熱処理して製造することができる。この場合の原料となる易黒鉛化炭素には、コークス、ピッチ類を400℃前後で加熱する過程で得られる光学異方性の小球体（メソカーボンマイクロビーズ：MCMB）等を挙げることができる。

40 【0040】易黒鉛化炭素は、一般に石油や石炭から得られるタルスピッチを原料としたもので、コークス、MCMB、メソフェーズピッチ系炭素纖維、熱分解気相成長炭素纖維等が挙げられる。また、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体をも用いることができる。易黒鉛化炭素は、安価な炭素材料であるため、コスト面で優れたリチウム二次電池を構成できる負極活物質となり得る。これらの中でも、コークスは低コストであり比較的

容量も大きいという利点があり、この点を考慮すれば、コークスを用いるのが望ましい。コークスを用いる場合には、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.4 Å 以上であり、c 軸方向の結晶子厚み L_c が 30 Å 以下のものを用いるのがよい。

【0041】難黒鉛化性炭素とは、いわゆるハードカーボンと呼ばれるもので、ガラス状炭素に代表される非晶質に近い構造をもつ炭素材料である。一般的に熱硬化性樹脂を炭素化して得られる材料であり、熱処理温度を高くしても黒鉛構造が発達しない材料である。難黒鉛化性炭素には安全性が高く、比較的低成本であるという利点があり、この点を考慮すれば、難黒鉛化性炭素を負極活性物質として用いるのが望ましい。具体的には、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体等を用いることができる。より望ましくは、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.6 Å 以上であり、c 軸方向の結晶子厚み L_c が 100 Å 以下のものを用いるのがよい。

【0042】上記、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素等は、1種のものを単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いることもできる。2種以上を混合させる態様としては、例えば、過充電時の安全性を確保しつつ、正極活性物質であるリチウムニッケル複合酸化物に吸収・放出されるリチウム量を制限してサイクル特性をより良好なものとする目的で、黒鉛と難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素等の黒鉛化の進んでいない炭素材料とを混合物する場合が例示できる。なお、黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を活性物質に用いる場合、両者の混合比は、サイクル特性と放電容量とのバランスにより決定すればよい。

【0043】負極活性物質に炭素材料を用いる場合、負極は、この炭素材料の粉状体に接着剤を混合し、必要に応じて適当な溶剤を加えて、ペースト状の負極合材としたものを、正極同様、銅等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後必要に応じプレス等にて負極合材の密度を高めることによって形成する。接着剤としては、正極同様、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としては N-メチル-2-ヒドロピリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0044】正極と負極の間に挿入されるセパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、

塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、LiN(CF₃SO₂)₂ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0045】以上のもので構成されるリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型、カーボード型等、種々のものとすることができます。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挿入させ電極体とし、そして正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉してリチウム電池を完成することができる。

【0046】

【実施例】上記実施形態に基づき、種々の1次粒径、2次粒径および空隙率をもつリチウムニッケル複合酸化物を合成した。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物の粒子構造を測定した後、これらを正極活性物質として用いたそれぞれのリチウム二次電池を作製し、それぞれの二次電池に対して充放電サイクル試験を行い、それぞれの二次電池のサイクル特性について評価した。以下、これらについて説明する。

【0047】〈実施例1〉 1 M の Ni(NO₃)₂ 水溶液と、1 M の Co(NO₃)₂ 水溶液とを、モル比で Ni : Co = 85 : 15 となるように混合した混合水溶液を調製した。この混合水溶液を 40°C に加熱し、その温度を保持した。この加熱した混合水溶液に、pH = 8.5 となるまで、1 M の NaOH 水溶液を滴下し、組成が Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂ となるニッケルコバルト複合水酸化物を共沈させた。共沈してられた複合水酸化物を水洗、乾燥した後、この複合水酸化物と Li(CO₃)₂ を、モル比で (Ni + Co) : Li = 1 : 1 となるように秤量し、窒化ケイ素製ボールミルでエタノール湿式混合した。次いでこの混合物を、酸素気流中、900°C の温度下、10時間熱処理して、組成式 LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を合成した。このリチウムニッケル複合酸化物を実施例1のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0048】〈実施例2～実施例5〉 上記実施例1の場合と同様の工程を経て合成したリチウムニッケル複合酸化物であるが、共沈させる際の pH 調整をそれぞれ 9.0、10.0、11.0、11.5 として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成した、実施例1のものと同じ組成のリチウムニッケル複合酸化物である。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、実施例2～実施例5のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0049】〈実施例6～10〉 上記実施例1の場合と同様の工程を経て合成したリチウムニッケル複合酸化物であるが、共沈させる際の水溶液の温度を 80°C に保持

し、共沈させる際のpH調整をそれぞれ8.5、9.0、10.0、11.0、11.5として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成した、実施例1のものと同じ組成のリチウムニッケル複合酸化物である。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、実施例6～実施例10のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0050】〈比較例1～比較例4〉上記実施例1の場合と同様の工程を経て合成したリチウムニッケル複合酸化物であるが、共沈させる際の水溶液の温度を40℃に保持し、共沈させる際のpH調整をそれぞれ8.0、12.0として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成することで、実施例1のものと同じ組成のリチウムニッケル複合酸化物を得た。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、比較例1、比較例2のリチウムニッケル複合酸化物とした。また、共沈させる際の水溶液の温度を80℃に保持し、共沈させる際のpH調整をそれぞれ8.0、12.0として得たニッケルコバルト複合水酸化物から合成することで、実施例1のものと同じ組成のリチウムニッケル複合酸化物を得た。それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を、比較例3、比較例4のリチウムニッケル複合酸化物とした。

【0051】〈粒子構造等の測定〉上記実施例1～実施例10および比較例1～比較例4のリチウムニッケル複合酸化物の、1次粒子の平均粒径、2次粒子の平均粒径、2次粒子の空隙率、並びにX線回折による回折線の強度比 I_{100} / I_{10} を測定した。測定は、上記実施形態の項にて説明した方法で行った。測定結果を、下記表1に示す。

【0052】〈リチウム二次電池の作製〉上記実施例および比較例のそれぞれのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を作製した。

【0053】正極は、それぞれのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とし、まず、これに導電材としてアセチレンブラックと結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で85:5:10となるように混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを加えて、ペースト状の正極合材を得、この正極合材を厚さ20μmのアルミ箔製の正極集電体の両面に塗布、乾燥して、目付量が両面で16mg/cm²となるようにした後、正極合材密度が2.5g/cm³となるようにロールプレスして、シート状のものを作製した。

【0054】負極は、黒鉛化メソフェーズ小球体(MC MB25-28:大阪瓦斯製)を負極活物質とし、まず、これに結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で95:5となるように混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを加えて、ペースト状の負極合材を得、この負極合材を厚さ15μmの銅箔製の負極集電体の両面に塗布、乾燥して、目付量が両面で10mg/cm²となるようにした後、負極合材密度が1.3g/cm³となるようにロールプレスして、シート状のものを作製した。

【0055】正極シートおよび負極シートをそれぞれ所定の大きさに裁断し、ポリエチレン製のセパレータを介して捲回して電極体を作製し、次いでこの電極体を非水電解液とともに18650型電池ケースに挿設して電池を完成させた。なお非水電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合した混合溶媒にLiPF₆を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。

【0056】なお、実施例1のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池を、実施例1のリチウム二次電池とし、以下同様に、それぞれ実施例2～10、比較例1～4のリチウム二次電池とした。

【0057】〈充放サイクル試験〉上記実施例および比較例のそれぞれのリチウム二次電池に対して、充放電サイクル試験を行ってサイクル特性を調べた。充放電サイクル試験の条件は、リチウム二次電池の実使用温度範囲の上限と目される60℃の環境温度下、充電終止電圧4.1Vまで1mA/cm²の定電流で充電を行い、10分間の休止を挟み、放電終止電圧3.0Vまで1mA/cm²の定電流で放電を行い、その後10分間休止させることを1サイクルとし、これを500サイクルまで繰り返すものとした。

【0058】1サイクル目の放電容量に対する500サイクル目の放電容量の百分率を求め、これを容量維持率とした。実施例および比較例のそれぞれのリチウム二次電池の容量維持率を下記表1に示す。

【0059】

【表1】

	水酸化物共沈条件		リチウムニッケル複合酸化物粒子構造等			リチウムニッケル複合酸化物の容量維持率(%)						
	温度(℃)	pH	1次粒子平均粒径(μm)	2次粒子平均粒径(μm)	2次粒子空隙率(%)	X線強度比 I_{100}/I_{104}						
実施例 1	40	8.	5	1.	1	5.	6	1.	5	76		
実施例 2	40	9.	0	1.	3	7.	1	9.	8	82		
実施例 3	40	10.	0	2.	3	16.	4	13.	6	83		
実施例 4	40	11.	0	4.	7	23.	1	15.	6	85		
実施例 5	40	11.	5	7.	6	29.	6	23.	6	82		
実施例 6	80	8.	5	1.	1	6.	2	5.	8	75		
実施例 7	80	9.	0	2.	4	15.	8	11.	2	1.	7	84
実施例 8	80	10.	0	3.	1	19.	8	11.	8	1.	5	86
実施例 9	80	11.	0	7.	2	21.	6	13.	6	1.	6	83
実施例 10	80	11.	5	7.	9	26.	5	21.	5	1.	6	80
比較例 1	40	8.	0	0.	7	4.	6	4.	3	1.	5	41
比較例 2	40	12.	0	8.	3	31.	8	30.	6	1.	6	50
比較例 3	80	8.	0	0.	9	4.	9	5.	3	1.	6	52
比較例 4	80	12.	0	10.	6	33.	4	35.	1	1.	6	63

【0060】〈評価〉上記表1から明らかなように、実施例1～実施例10のリチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子の平均粒径、2次粒子の平均粒径、二次粒子の空隙率のいずれもが、上記実施形態の項で説明した適切な範囲のものとなっており、実施例1～実施例10のリチウム二次電池は、比較例1～4のリチウム二次電池と比較して、いずれも容量維持率において高い値を示し、良好なサイクル特性を有することが確認できる。

【0061】また、実施例1～10のリチウム二次電池

のなかでも、実施例3、実施例4、実施例7～9のものはより容量維持率が高く、1次粒子の平均粒径が2μmより大きく、2次粒子の空隙率は10%以上20%以下となる場合によりサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできるリチウムニッケル複合酸化物であることが確認できる。

【0062】

【発明の効果】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、その組成および粒子構造を適正化した上記態様のリ

チウムニッケル複合酸化物であり、そのような態様リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、安価であって、放電容量が大きくかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

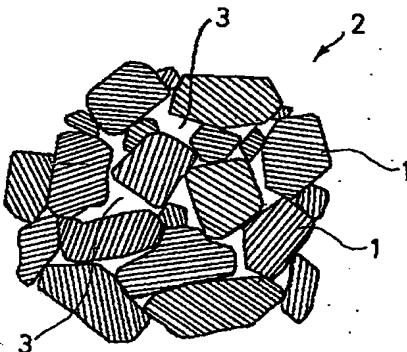
*

* 【図1】 本発明のリチウムニッケル複合酸化物の粒子構造を模式的に示す。

【符号の説明】

1 : 1次粒子 2 : 2次粒子 3 : 空隙

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 伊藤 勇一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 奥田 匠昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB05 BC01 BD00

BD02 BD03

5H014 AA01 EE10 HH00 HH01 HH02
HH06

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ16 HJ02
HJ05 HJ09